

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 1998 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03702964

POLYELECTROLYTE HAVING IONIC CONDUCTIVITY

PUB. NO.: 04-068064 [JP 4068064 A]

PUBLISHED: March 03, 1992 (19920303)

INVENTOR(s): MOTOGAMI KENJI

MORI SHIGEO

APPLICANT(s): DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD [000350] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 02-180355 [JP 90180355]

FILED: July 06, 1990 (19900706)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the title polyelectrolyte showing excellent ionic conductivity and easy to handle by compounding a soluble electrolyte salt compound, an organic solvent, and an organic high-molecular compound obtained by the crosslinking reaction of a specified organic compound.

CONSTITUTION: A polyelectrolyte having ionic conductivity, formed from a soluble electrolyte salt compound, an organic solvent, and an organic high-molecular compound obtained by the crosslinking reaction of an organic compound of formula I. In formula I, Z is a residue of a compound containing active hydrogen atoms; Y is an active hydrogen atom or a polymerizable functional group; E consists of a group of formula II and a group of formula III combined together at random and/or in block form with the total number (m) of the groups of formula II being an integer of 1 to 230 and the total number (p) of the groups of formula III being an integer of 1 to 360; (k) is an integer of 1 to 12. In formula II, A is of a group of formula IV, wherein R(sup 1) is 1-20C alkyl, alkenyl, aryl or alkylaryl; (n) is an integer of 0 to 25. In formula III, R(sup 2) is 3C or higher alkylene.

基である場合、前記有機高分子化合物が架橋剤を用いて架橋されたものであることを特徴とする請求項1または2のイオン導伝性ポリマー電解質。

(5) 前記有機化合物の主鎖末端基Yが重合反応性官能基である場合、前記有機高分子化合物が、有機化合物を必要に応じて、増感剤及び/または重合開始剤を用いて熱、光、電離性放射線を用いて重合させ架橋させたものであることを特徴とする請求項1または2のイオン導伝性ポリマー電解質。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、イオン導伝性ポリマー電解質に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、イオン導伝性ポリマー電解質としては、例えばポリエチレンオキシドの有機ポリマー電解質、多官能性ポリエーテル分子構造のポリエチレンオキシド部分とプロピレンオキシド部分がランダム共重合した有機ポリマー電解質(特公昭

62-249361号公報)、イオン化合物を溶解状態で含有するエチレンオキシド共重合体からなる固体ポリマー電解質(特開昭61-83249号公報)、及び可塑性をもつ高分子固体物質がさらに熱可塑性で交差結合を持たない単独重合体もしくは共重合体の分子鎖から実質的に構成されているイオン導伝性ポリマー電解質(特開昭55-98480号公報)等が知られている。

しかしながら、このような従来のイオン導伝性ポリマー電解質には、例えば次のような問題点があった。

まず、ポリエチレンオキシドの有機ポリマー電解質は、40℃以上の温度範囲では、比較的良好なリチウムイオン伝導度を示すが、25℃程度の室温範囲では、その特性が急激に低下し、電気的各種用途に応用することは非常に困難である。

特公昭62-249361号記載の有機ポリマー電解質は、25℃程度の室温範囲でリチウムイオン伝導度の急激な低下はないものの、実用温度範囲として考えられる0℃以下では、その低下

が進行してしまい実用的なイオン伝導度が得られない。

特開昭61-83249号公報記載の有機ポリマー電解質は、エチレンオキシドと他のモノマーをランダム共重合した有機ポリマーで、ランダム共重合することにより、有機ポリマーの構造を結果的にアモルファス化しているが、これでは各種モノマーの反応性の差異により、アモルファス化が不十分で品質も不安定になりやすい。

また、特開昭55-98480号公報記載の有機ポリマー電解質は熱可塑性であるため、作成されるフィルムは、単純なものしか作成できないうえに、フィルムの密着性が悪くなる。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、これらの問題点をいずれも解決し、優れたイオン伝導度を示す、扱い易いイオン導伝性ポリマー電解質を提供することを課題とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は下記一般式①で示される有機化合物を架橋反応させた有機高分子化合物と可溶性電解質

塩化合物と有機溶剤からなることを特徴とするイオン導伝性ポリマー電解質を要旨とするものである。



式中、Zは活性水素含有化合物残基を、Yは活性水素基又は重合反応性官能基を、それぞれ示す。

Eは $-(A)-$ と $-(R'O)-$ から構成されるものを示し、その組合せはランダムおよび/またはブロック型であり、かつ $-(A)-$ の総和mが1~230の整数で、 $-(R'O)-$ の総和pが1~360の整数である。

Aは



を示す。

R'は炭素数1~20のアルキル基、アルケ

ニル基、アリール基またはアルキルアリール基を示す。

nは0～25の整数である。

R'は炭素数3以上のアルキレン基を示す。

kは1～12の整数である。

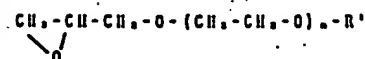
すなわち、本発明のイオン導伝性ポリマー電解質は前述のごとき有機化合物を架橋反応させた有機高分子化合物と可溶性電解質塩化合物と有機溶剤からなることを特徴とする。

かかる有機高分子化合物の原料として使用される一般式の有機化合物は、活性水素含有化合物にグリシジルエーテル類と炭素数3以上のアルキレンオキシド類をブロック型及び／またはランダム型に共重合したポリエーテル、さらに得られたポリエーテルに重合反応性官能基含有化合物を反応させ、ポリエーテルの主鎖末端活性水素基に重合反応性官能基を導入した化合物などであるが、平均分子量が20,000以下であることが好ましい。

前述の活性水素含有化合物としては、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール、プ

ロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、シュクロース、ポリグリセリン等の多価アルコール、ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、アニリン、ベンジルアミン、フェニレンジアミン、等のアミン化合物、ビスフェノール-A、ハイドロキノン、ノボラック等のフェノール性活性水素化合物、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の1分子中に異種の活性水素含有基を有する化合物等を挙げることができ、中でも多価アルコールであるのが好ましい。

次に活性水素含有化合物と反応させるグリシジルエーテル類としては、下記式で示されるアルキルまたはアルケニルまたはアリールまたはアルキルアリールポリエチレングリコールグリシジルエーテル類



(但し、nは0～25の整数、R'は炭素数1～20のアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアルキルアリール基を表す)を挙げることができる。代表的なものとしては、Rが例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、等の分枝型アルキル基、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、1,3-ブタジエニル基等のアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、ノニルフェニル基、トリル基、ベンジル基等のアリールまたはアルキルアリール基等を挙げられ、中でもnが1～15、R'の炭素数が1～12であるのがより好ましい。

さらにグリシジルエーテル類と併用する炭素数3以上のアルキレンオキシド類としては、例えば1,2-エポキシプロパン、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン、1,2-エポ

キシヘキサン、1,2-エポキシヘプタン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシノナン等の炭素数4～9のα-オレフィンオキシド、更に、炭素数10以上のα-オレフィンオキシド、スチレンオキシド類が挙げられ、中でも炭素数4～20のα-オレフィンオキシドの使用が好ましい。

これらの付加モル数は、グリシジルエーテル類の場合、活性水素1個当たり1～230モル、炭素数3以上のアルキレンオキシド類の場合1～360モルであるが、有機化合物の好ましい平均分子量20,000以下を満足させるよう、前記付加モル数の範囲内から適宜選択するのが好ましい。

またこれらの反応に使用する触媒としては、ソリウムメチラート、カセイソーダ、ガセイカリ、炭酸リチウム等の塩基性触媒、ボロントリフルオライド等の酸性触媒、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン系触媒等が挙げられ、その使用量は任意である。

尚、グリシジルエーテル類と炭素数3以上のア

ルキレンオキシド類を共重合する場合、その共重合形態はランダム型及び／またはブロック型など特に制限はなく、またその配列順序や混合比率についても特に制限はない。

このようにして得られた有機化合物を架橋反応する方法としては、主鎖末端基Yが活性水素基である場合、架橋剤を用いて架橋を行う。

架橋剤としては、例えば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソボロンジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、リジンエステルトリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート、ビューレット結合HMDI、イソシアヌレート結合HMDI、トリ

メチロールプロパンTDI3モル付加体、またはこれらの混合物等が挙げられる。

架橋剤の量的割合は、有機化合物の主鎖末端活性水素基数に対してイソシアネート基数が1~1.5倍となるような割合である。

このとき、架橋反応を早期に完結させるために触媒として、例えば、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、フェニル水銀プロピオン酸塩、オクテン酸鉛等の有機金属触媒、トリエチレンジアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、テトラメチルグアニジン、トリエチルアミン等のアミン系触媒等を用いてもよい。

さらに、主鎖末端基Yが重合反応性官能基である場合、得られたポリエーテルの主鎖末端に重合反応性官能基を導入する。重合反応性官能基としては、ビニル基等のアルケニル基、アクリロイル基やメタクリロイル基のような不飽和結合を有する基、SIを含有するような直鎖及び環状部分を持った基を挙げることが出来るが、これらの基

は、前述のごとくポリエーテルに重合反応性官能基含有化合物を反応させて、その分子中に導入される。

この重合反応性官能基含有化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、p-ビニル安息香酸等のように1分子中にカルボキシル基と不飽和結合を有する化合物、前記化合物の酸無水物、または前記化合物の酸クロライド物、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のグリシジル類、メタクリロイルイソシアネート等のイソシアネート類、またはジクロロシラン、ジメチルビニルクロシランのようにSIを含む化合物等が挙げられる。

尚、重合による架橋反応を行う際、必要に応じて重合開始剤や増感剤を用いて、光、熱、電磁放射線等で行う。

次に、ドーピングする可溶性電解質塩化合物としては、例えばLiI、LiCl、LiClO₄、LiSCN、LiBF₄、LiAsF₆、

LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiHgI₃、NaI、NaSCN、NaBr、KI、CsSCN、AgNO₃、CuCl₂、Mg(ClO₄)などの少なくともLi、Na、K、Cs、Ag、CuまたはMgの1種を含む無機イオン塩、(CH₃)₄NBF₄、(CH₃)₄NBr、(C₂H₅)₄NClO₄、(C₂H₅)₄NI、(C₂H₅)₄NBr、(n-C₄H₉)₄ClO₄、(n-C₄H₉)₄NI、(n-C₄H₉)₄N等の四級アンモニウム塩、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジブチルナフタレンスルホン酸リチウム、オクチルナフタレンスルホン酸カリウム、ドデシルスルホン酸カリウム等の有機イオン塩が挙げられる。また、これらの可溶性電解質塩化合物は、2種以上を併用することもできる。

この可溶性電解質塩化合物の配合割合は、前記有機化合物のエーテル結合酸基数に対して、可溶

性電解質塩化合物が0.0001~5.0モルの割合であり、中でも0.005~2.0モルであるのが好ましい。この可溶性電解質塩化合物の使用量があまり多すぎると、過剰の可溶性電解質塩化合物、例えば無機イオン塩が解離せず、単に混在するのみとなり、イオン伝導度を逆に低下させることとなる。

この可溶性電解質塩化合物のドーピング方法及び時期等については特に制限はないが、例えば、メチルエチルケトン(MEK)やテトラヒドロフラン(THF)等の有機溶剤に溶解して、有機化合物に均一に混合した後、有機溶媒を真空減圧により除去する方法等が挙げられる。

次に、有機高分子化合物中に可溶性電解質塩化合物と共に存在する有機溶剤としては、溶質としての可溶性電解質塩化合物を相溶することができるものであればよく、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン、γ-ブチラクトン、エチレンカーボネ

ト、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、スルホラン、3-メチルスルホン、トリエチルエーテル、イソブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、エチレングリコールジエチルエーテルまたはそれら2種以上の混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの有機溶剤は、有機高分子化合物の基本骨格を変えることなく伝導度を著しく向上させることができる。

有機溶剤の配合割合、方法及び時期等は特に制限はないが、例えば、有機化合物を架橋反応する際に可溶性電解質塩化合物と任意の量の有機溶剤と共に真空雰囲気下で加入、架橋反応してイオン導伝性ポリマー電解質を得る方法、有機高分子化合物に前記有機溶剤を任意の含浸させてイオン導伝性ポリマー電解質を得る方法などが挙げられ、架橋反応前または後、いずれの方法を用いても良い。

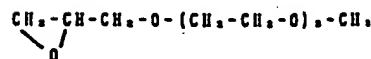
【作用】

本発明は、有機高分子化合物が特定構造を有するモノマーを使用することから、その有機化合物構造はアモルファス化し、主鎖同様の側鎖を有するため、有機高分子化合物の結晶化温度が低くなり、イオン性化合物例えばリチウム塩を含ませた場合、リチウムイオンの動きを容易にし、そのため室温以下の温度範囲に於てリチウムイオン伝導度が向上し、品質も安定化し、さらに熱硬化性であるため多様なお形状をとれ、電極面とも密着性の優れたフィルムが作製でき、低温特性を改良した非常に優れた実用的なイオン導伝性ポリマー電解質を提供するものである。

【実施例】

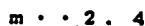
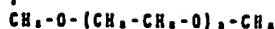
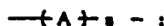
実施例1.

グリセリン15gを出発物質とし、酸塩に苛性カリ1.3gを用いて、1,2-エポキシブタン370gを反応させ、その後、下記式で表されるメチルトリエチレングリコールグリシジルエーテル



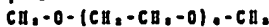
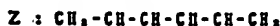
285gを反応させ、脱塩精製を行って、分子量3740(水酸基価より算出)のポリエーテル509gを得た。

このポリエーテルと、該ポリエーテルの水酸基価に対して1.1当量のアクリル酸を、該アクリル酸と等量のベンゼン中に入れ、濃度0.01モル%を使用して、80~90℃で空気を吹き込みながら反応させた。反応完結は、流出水量及び酸価測定により確認した。反応完結後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和し、飽和硫酸ナトリウム水溶液で水洗後、減圧してベンゼンを除去し、臭素価及びケン化価により、下記の分子量3904の末端アクリレートポリエーテル(記号は、一般式①に対応する、以下同じ)480gの生成を確認した。



このようにして得た末端アクリレートポリエーテル3.6gに、LICIO.0.12g(0.018モ

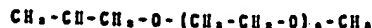
クリル酸と等量のベンゼン中に入れ、炭酸0.01モル%を使用して、80~90℃で空気を吹き込みながら反応させた。反応完結は、析出水量及び酸価測定により確認した。反応完結後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和し、飽和炭酸ナトリウム水溶液で水洗後、減圧してベンゼンを除去し、臭素価及びケン化価により、下記の分子量11890の末端メタクリレートポリエーテル801gの生成を確認した。



ル/エーテル結合酸素)と重合開始剤1%をメチルエチルケトン3mlに溶解し、常圧下窒素気流中80℃で1時間放置後、真空度 1×10^{-2} Torr以下、同温度で8時間熱処理して、メチルエチルケトンを除去した後、窒素雰囲気下でプロピレンカーボネートを1.8g含浸させて、厚さ42μmのイオン導電性ポリマー電解質を得た。

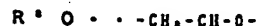
実施例2.

ソルビトール23gを出発物質とし、触媒に苛性カリ3gを使用し、下記式で表されるメチルヘキサエチレングリコールグリシジルエーテル



と炭素数12のα-オレフィンオキシドの混合物(モル比1:1)1477gを反応させ、脱塩精製を行って、分子量11,480(水酸価値より算出)のポリエーテル1021gを得た。

このポリエーテルと、該ポリエーテルの水酸価値に対して1.1当量のメタクリル酸を、該メク

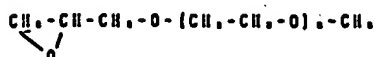


このようにして得た末端メタクリレートポリエーテル3.6gに、LICIO.0.28g(0.044モル/エーテル結合酸素)と重合開始剤1%をメチルエチルケトン3mlに溶解し、常圧下窒素気流中80℃で1時間放置後、真空度 1×10^{-2} Torr以下、同温度で8時間熱処理して、メチルエチルケトンを除去した後、窒素雰囲気下でプロピレンカーボネート1.8gを含浸させ、厚さ42μmのイオン導電性ポリマー電解質を得た。

実施例3.

グリセリン30gを出発物質とし、触媒に苛性

カリ5.3gを使用し、下記式で表されるメチルジエチレングリコールグリシジルエーテル



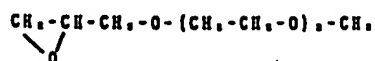
2300gを反応させ、その後1.2-エポキシヘキサン330gを反応させ、脱塩精製を行って、分子量7290(水酸基価より算出)のポリエーテル2261gを得た。

このポリエーテルと、該ポリエーテルの水酸基価に対して1.1当量のアクリル酸を、該アクリル酸と等量のベンゼン中に入れ、硫酸0.01モル%を使用して、80~90℃で空気を吹き込みながら反応させた。反応完結は、蒸出水量及び酸価測定により確認した。反応完結後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和し、飽和硫酸ナトリウム水溶液で水洗後、減圧してベンゼンを除去し、臭素価及びケン化価により、下記の分子量7454の末端アクリレートポリエーテル1937gの生成を確認した。

ル/エーテル結合酸素)と増感剤1%をメチルエチルケトン3mlに溶解し、シャーレ上に流出して、これを減圧乾燥してメチルエチルケトンを除去した後、窒素雰囲気下で250Wの超高压水銀灯を用い、6mW/cm²で2分間照射した後、γ-ブチラクトン2.0gを含浸させ厚さ42μmのイオン導伝性ポリマー電解質を得た。

実施例4.

グリセリン30gを出発物質とし、触媒に苛性カリ5.3gを使用し、下記式で表されるメチルジエチレングリコールグリシジルエーテル



2300gを反応させ、その後、1.2-エポキシヘキサン330gを反応させ、脱塩精製を行って、下記の分子量7290(水酸基価より算出)のポリエーテル2261gの生成を確認した。

Z: CH₂O-

CHO-

CH₂O-

-(A)-:

A...-CH₂-CH₂-O-

CH₂-O-(CH₂-CH₂-O)_n-CH₂

m...36

-(R⁰O)-:

R⁰O...-CH₂-CH₂-O-

C₁₂H₂₂O₁₁

J...4

p...9

Y: OCCH=CH₂

k: 3

このようにして得た末端アクリレートポリエーテル3.6gに、LiClO₄ 0.15g (0.019モル/エーテル結合酸素)、トリレ

Z: CH₂O-

CHO-

CH₂O-

-(A)-:

A...-CH₂-CH₂-O-

CH₂-O-(CH₂-CH₂-O)_n-CH₂

m...36

-(R⁰O)-:

R⁰O...-CH₂-CH₂-O-

C₁₂H₂₂O₁₁

J...4

p...9

Y: H

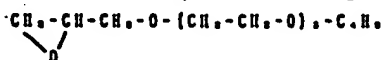
k: 3

このポリエーテル3.6gに、LiClO₄ 0.15g (0.019モル/エーテル結合酸素)、トリレ

ンジイソシアネート（ポリエーテルの1.5当量）及び、ジブチルチンシラウレート0.01gをメチルエチルケトン3mlに溶解し、シャーレ上に滴出し、常圧下窒素雰囲気中で60℃に30分間放置後、真空度 1×10^{-2} Torr以下、同温度で8時間熱処理して、メチルエチルケトンを除去了後、N₂雰囲気下で、γ-ブチrolラクトン2.0gを含浸させ、厚さ42μmのイオン導伝性ポリマー電解質を得た。

実施例5.

エチレングリコール31gを出発物質とし、触媒に苛性カリを用いて、下記式で表されるn-ブチルトリエチレングリコールグリシルエーテル

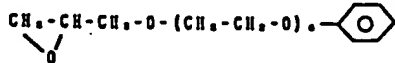


と1,2-エポキシブタンの混合物（モル比3:7）2590g反応させ、脱塩精製を行って、下記の分子量5110（水酸価値より算出）のポリエーテル2270gの生成を確認した。

メチルエチルケトン3mlに溶解し、常圧下窒素雰囲気中60℃で30分間放置後、真空度 1×10^{-2} Torr以下、同温度で8時間熱処理して、メチルエチルケトンを除去了後、窒素雰囲気下でプロピレンカーボネート1.8gを含浸させ、厚さ42μmのイオン導伝性ポリマー電解質を得た。

実施例6.

エチレンジアミン30gを出発物質とし、触媒に苛性カリを用いて、下記式で表されるフェニルヘキサエチレングリコールグリシルエーテル



と1,2-エポキシブタンの混合物（モル比2:1）3990gを反応させ、脱塩精製を行って、分子量7940（水酸価値より算出）のポリエーテル3610gを得た。

このポリエーテルと、該ポリエーテルの水酸価値に対して1.1当量のアクリル酸を、該アクリル酸と等量のベンゼン中に入れ、炭酸0.01モ

Z: CH₂-O-



-(A)_n-:

A...-CH₂-CH₂-O-



m...4, 5

-(R¹O)_p-:

R¹O...-CH₂-CH₂-O-



j...2

p...2

Y: H

k: 2

このポリエーテル3.6g、NaSCN0.06g（0.020モル/エーテル結合酸量）、ビューレット結合HMDI（ポリエーテルの1.5当量）及びジブチルチンシラウレート0.01gを

ルを使用し、80~90℃で空気を吹き込みながら反応させた。反応完結は、析出水量及び酸価測定により確認した。反応完結後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和し、飽和炭酸ナトリウム水溶液で水洗後、減圧してベンゼンを除去し、臭素価及びケン化価により、下記の分子量8154の末端アクリレートポリエーテル3580gの生成を確認した。

Z: CH₂-N<



-(A)_n-:

A...-CH₂-CH₂-O-



m...2, 2

-(R¹O)_p-:

R¹O...-CH₂-CH₂-O-



J : 2

p : 1.1

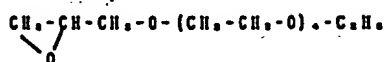
Y : $\text{OCCH}=\text{CH}_2$

k : 4

このようにして得た末端アクリレートポリエーテル 3.6 g に、 LiClO_4 0.11 g (0.030 モル/エーテル結合酸素) と重合開始剤 1% をメチルエチルケトン 3 ml に溶解し、常圧下窒素気流中 80℃ で 10 時間放置後、真空度 1×10^{-4} Torr 以下、同温度で 8 時間熱処理して、メチルエチルケトンを除去した後、窒素雰囲気下で、γ-ブチラクトン 2.0 g を含浸させ、厚さ 42 μm のイオン導電性ポリマー電解質を得た。

実施例 7.

ペンタエチレンヘキサミン 46.4 g を出発物質として、触媒に苛性カリを使用し、下記式で表されるエチルテトラエチレングリコールグリシジルエーテル

A : $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$ $\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4-\text{C}_2\text{H}_5$

m : 3.8

 $-(R^1 \text{O})_p-$ R¹ : $\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})-$ C_2H_5

J : 10

p : 0.9

CH₃Y : $\text{OCCH}=\text{CH}_2$

k : 8

このようにして得た末端メタクリレートポリエーテル 3.6 g に、 NaClO_4 0.16 g (0.020 モル/エーテル結合酸素) と重合開始剤 1% をメチルエチルケトン 3 ml に溶解し、常圧下窒素気流中 80℃ で 1 時間放置後、真空度 1×10^{-4} Torr 以下、同温度で 8 時間熱処理して、メチルエチルケトンを除去した後、窒素雰囲気下で、γ-ブチラクトン 2.0 g を含浸させ、厚さ 42 μm のイオン導電性ポリマー電解質を得た。

と炭素数 12 の α-オレフィンオキシドの混合物 (モル比 4 : 1) 1974 g を反応させ、脱塩精製を行って、分子量 9970 (水酸基価より算出) のポリエーテル 1651 g を得た。

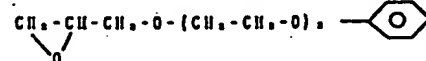
このポリエーテルと、該ポリエーテルの水酸基価に対して 1.1 当量のメタクリル酸を、該メタクリル酸と等量のベンゼン中に入れ、硫酸 0.01 モル% を使用して、80~90℃ で空気を吹き込みながら反応させた。反応完結後、流出水酸及び酸価測定により確認した。反応完結後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和し、飽和硫酸ナトリウム水溶液で水洗後、減圧してベンゼンを除去し、臭素価及びケン化価により、下記の分子量 10514 の末端メタクリレートポリエーテル 1610 g の生成を確認した。

Z : $\text{H}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N})_n-$ $-(A)_m-$

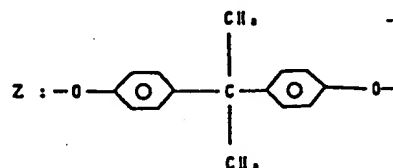
気下で、γ-ブチラクトン 2.0 g を含浸させ、厚さ 42 μm のイオン導電性ポリマー電解質を得た。

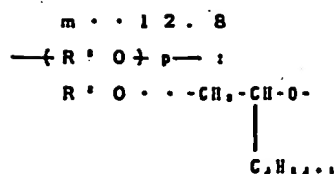
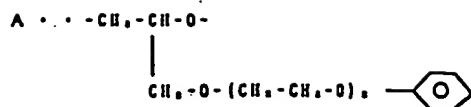
実施例 8.

ビスフェノール-A 57 g を出発物質とし、触媒に苛性カリを使用し、下記式で表されるフェニルジエチレングリコールグリシジルエーテル



と炭素数 6 の α-オレフィンオキシドの混合物 (モル比 3 : 2) 1958 g を反応させ、脱塩精製を行って、下記の分子量 7815 (水酸基価より算出) のポリエーテル 1745 g の生成を確認した。

 $-(A)_m-$

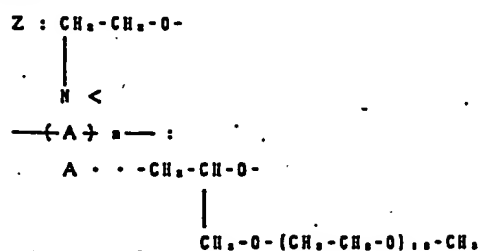
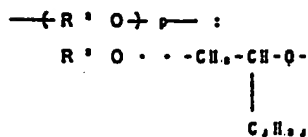
J \cdots 4P \cdots 8.5

Y : H

k : 2

このようにして得たポリエーテル3.6gに、
LiClO₄ 0.18g (0.030 モル/エーテル結合
酸素)、ビューレット結合HMDI (ポリエー
テルの1.5当量) 及びジブチルチンツラクレート
0.01gをメチルエチルケトン3mlに溶解
し、常圧下窒素気流中60℃で30分間放置後、
真空度 1×10^{-4} Torr以下、同温度で8時間

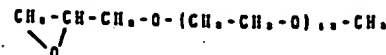
反応元結後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて中
和し、飽和硫酸ナトリウム水溶液で水洗後、減圧
してベンゼンを除去し、臭素価及びケン化価によ
り、分子量14478の末端P-ビニル安息香酸でエ
ステル化された下記のポリエーテル4061gの
生成を確認した。

m \cdots 7.2J \cdots 2P \cdots 7.2

熱処理して、メチルエチルケトンを除去した後、
窒素雰囲気下で、プロピレンカーボネート1.8g
を含浸させて、厚さ42μmのイオン導電性
ポリマー電解質を得た。

実施例9.

エタノールアミン20gを出発物質とし、
触媒に苛性カリを使用し、下記式で表されるメチル
ドデカエチレングリコールグリシジルエーテル



と1,2-エポキシブタンの混合物(モル比1:
1)4990gを反応させ、脱塩精製を行って、分子
量14090(水酸基価より算出)のポリエーテル43
78gを得た。

このポリエーテルと、該ポリエーテルの水酸基
数に対して1.1当量のP-ビニル安息香酸を、
該P-ビニル安息香酸と等量のベンゼン中に入れ、
硫酸0.01モル%を使用して、80~
90℃で空気を吹き込みながら反応させた。反応
元結は、脱水重量及び酸価測定により確認した。

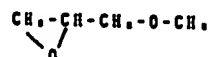


k : 3

このようにして得た末端アクリレートポリエー
テル3.6gに、LiClO₄ 0.17g (0.020 モ
ル/エーテル結合酸素)と重合開始剤1%をメチ
ルエチルケトン3mlに溶解し、常圧下窒素気流
中80℃で1時間放置後、真空度 1×10^{-4}
Torr以下、同温度で8時間熱処理して、メチ
ルエチルケトンを除去した後、窒素雰囲気下でプ
ロピレンカーボネートを1.8g含浸させ、厚さ
42μmのイオン導電性ポリマー電解質を得た。

実施例10.

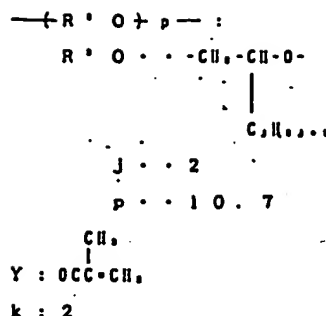
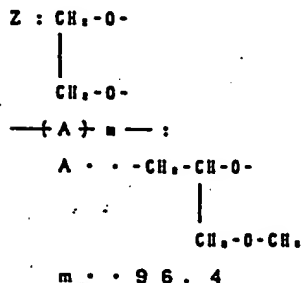
エチレングリコール20gを出発物質として、
触媒に苛性カリ3gを使用し、下記式で表される
メチルグリシジルエーテル



と炭素数4のα-オレフィンオキシドの混合物
(モル比9:1)6440gを反応させ、脱塩精製を
行い、分子量19250(水酸基価より算出)のポ

リエーテル5810gを得た。

このポリエーテルと、該ポリエーテルの水酸基数に対して1.1当量のメタクリル酸を、該メタクリル酸と等量のベンゼン中に入れ、該酸0.01モル%を使用して、80~90℃で空気を吹き込みながら反応させた。反応完結後、脱水量及び酸価測定により確認した。反応完結後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和し、飽和塩酸ナトリウム水溶液で水洗後、減圧してベンゼンを除去し、臭素価及びケン化価により、下記の分子量19381の末端メタクリレートポリエーテル5470gの生成を確認した。



このようにして得た末端アクリレートポリエーテル3.6gに、LIC10.0.08g(0.020モル/エーテル結合酸基)と重合開始剤1%をメチルエチルケトン3mlに溶解し、常圧下窒素気流中80℃で1時間放置後、真空度 1×10^{-3} Torr以下、同温度で8時間熱処理して、メチルエチルケトンを除去した後、窒素雰囲気下でプロピレンカーボネート1.8gを含浸させ、厚さ42 μ mのイオン導伝性ポリマー電解質を得た。比較例。

実施例1で使用した有機ポリマーの代わりに、

エチレンオキシド/プロピレンオキシド=8/2、平均分子量3000のランダムエーテルを用いて、実施例1と同様にしてアクリル化した有機ポリマー3.6g、LIC10.0.12gを0.20g使用した以外は実施例1と同様にしてイオン導伝性ポリマー電解質を得た。

【リチウムイオン伝導度試験】

実施例1~10及び比較例で得たイオン導伝性ポリマー電解質を白金板で挟み、電極間の交流インピーダンスを測定し、複素インピーダンス解析を行った。その結果を次表に示す。

	イオン伝導度 [S/cm]		
	20℃	0℃	-20℃
実施例	1.8×10^{-4}	1.0×10^{-4}	5.2×10^{-5}
1 "	1.7×10^{-4}	9.5×10^{-5}	4.9×10^{-5}
2 "	2.1×10^{-4}	1.4×10^{-4}	6.2×10^{-5}
3 "	2.0×10^{-4}	1.2×10^{-4}	5.9×10^{-5}
4 "	1.9×10^{-4}	1.1×10^{-4}	5.6×10^{-5}
5 "	1.5×10^{-4}	9.0×10^{-5}	4.1×10^{-5}
6 "	1.7×10^{-4}	9.3×10^{-5}	4.7×10^{-5}
7 "	2.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	5.6×10^{-5}
8 "	1.9×10^{-4}	1.0×10^{-4}	5.3×10^{-5}
9 " 10	1.2×10^{-4}	8.2×10^{-5}	3.1×10^{-5}
比較例	2.5×10^{-4}	2.1×10^{-4}	1.0×10^{-4}

以下

【発明の効果】

本発明のイオン導伝性ポリマー電解質は、有機化合物構造が、アモルファスであるため、有機高分子化合物のT_gが低く、低温範囲での結晶化がなく、伝導度の急激な低下が生じない。また、グ

手続補正書(方式)

平成 2年 9 月 28日

特許庁長官殿

リシジルエーテル類を用いる事により、可溶性電解質塩化合物の使用量も少量ですみ、さらに有機溶剤を併用することによって、有機化合物の特性をより顕著になり、伝導度をより高めることができる。

1. 事件の表示

平成 2 年特許第 180355 号



2. 発明の名称

イオン導伝性ポリマー電解質

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

京都市下京区西七条東久保町 55

(350) 第一工業製薬株式会社

代表者 杉山友男



特許出願人

第一工業製薬株式会社

4. 補正命令の日付

平成 2 年 9 月 10 日 (発送日 平成 2 年 9 月 25 日)

5. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

願書に最初に添付した明細書の浄書・別紙のものを(内容に変更なし)。



方式
送

